



⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑩ DE 198 31 288 A 1

⑯ Int. CL<sup>7</sup>:  
A 01 N 31/02  
A 01 N 31/04  
A 61 K 7/48

⑯ ⑪ Aktenzeichen: 198 31 288.1  
⑯ ⑫ Anmeldetag: 13. 7. 1998  
⑯ ⑬ Offenlegungstag: 27. 1. 2000

DE 198 31 288 A 1

⑯ ⑪ Anmelder:  
Schür, Jörg Peter, Prof., 41844 Wegberg, DE  
⑯ ⑯ Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667  
Köln

⑯ ⑯ Erfinder:  
Antrag auf Nichtnennung  
⑯ ⑯ Entgegenhaltungen:  
DE 196 12 340 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt  
⑯ ⑯ Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten  
⑯ ⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein  
Additiv sowie dessen Verwendung zur Haltbarkeitsver-  
besserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell ver-  
derblichen Produkten durch Zusatz von Additiven.

DE 198 31 288 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Additiv sowie dessen Verwendung zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven.

5 Industriell bearbeitete Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika und andere für mikrobielle Verderbnis anfällige Produkte müssen eine gewisse, nicht zu kurze Zeit haltbar sein, um nach einem Transport und Vertrieb über die üblichen Wege unverdorben den Verbraucher zu erreichen. Der Verbraucher erwartet darüber hinaus, daß das erworbene Produkt auch nach dem Kauf nicht sofort verdirt, sondern, je nach Produkt, einige Tage oder Wochen auf Vorrat gehalten werden kann.

10 Unbehandelt würden die meisten Nahrungs- und Futtermittel innerhalb weniger Tage verderben, da sich Pilze und/oder Bakterien ungehindert, allenfalls durch Kühlung beeinträchtigt, auf einem für sie idealen Nährboden vermehren könnten. Typische Beispiele sind der Verderb von Brot durch Schimmelpilze, z. B. Aspergillus niger, von Fleischprodukten (z. B. Wurst) durch Enterobakterien oder Lactobacillen, die Kontamination von Geflügel durch Salmonellen und vieles andere mehr. Da Pilze einschließlich Hefen bzw. deren Sporen, Grampositive und Gramnegative Bakterien überall vorhanden sind, wo nicht durch besondere, kostspielige und industriell aus ökonomischen Erwägungen nicht anwendbare Maßnahmen ein steriles Umfeld geschaffen wird, müssen geeignete Gegenmaßnahmen getroffen werden.

Herkömmlicherweise werden daher Nahrungs- und Futtermittel, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und Zellstoffe und andere verderbliche Produkte mit Konservierungsmitteln haltbar gemacht, die laut der Codex Alimentarius Liste der Food and Agriculture Organisation (FAO/WHO Food Standard Programme) in Division 3 Food Additives Preservatives 3.73 als "synthetische Konservierungsmittel" aufgeführt und meist in Form von chemischen Monosubstanzen oder deren Kombinationen eingesetzt werden.

Aus dem Stand der Technik ist eine Vielzahl von Additiven zur Konservierung von verderblichen Produkten bekannt. Hierzu zählen z. B. Additive auf der Basis von Aromastoffen, Alkoholen, organischen Säuren, Aldehyden, phenolischen Stoffen und ätherischen Ölen. Solche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der US-Patentschrift 4.446.161, US 4927651, WO 94/14414 der GB 172993 und der DE-OS 31 38 277 sowie in E. Lück (Chemische Lebensmittelkonservierung, Seite 1977, 1986 Springer Verlag) beschrieben.

Die in der erwähnten Liste aufgeführten Konservierungsmittel sind bakteriostatisch und/oder fungistatisch wirksam und verbessern die Haltbarkeit wesentlich. Sie werden jedoch von vielen Verbrauchern abgelehnt, da ihre Auswirkungen auf die Gesundheit des Verbrauchers nicht bekannt sind, bzw. schädliche Einflüsse, insbesondere bei wiederholter Aufnahme über einen langen Zeitraum, nicht ausgeschlossen werden können. Nachteilig ist auch, daß alle bisher bekannten Verfahren auf der Änderung des pH-Werts oder  $a_w$ -Werts beruhen.

Nachteilig bei diesen Konservierungsmitteln ist insbesondere, daß sie regelmäßig hohen Konzentrationen dem Nahrungsmittel zugegeben werden. Dadurch gelangen relativ große Mengen dieser Mittel beim Verzehr auch in den menschlichen Körper. Die Folge sind die heute vielfach gehäuft auftretenden Reaktionen in Form allergischer Erkrankungen.

35 Eine Alternative zur Konservierung durch Zusatz von synthetischen Konservierungsmitteln ist die thermische Inaktivierung von Keimen, z. B. durch Pasteurisieren. Unter Pasteurisieren versteht man eine thermische Behandlung von 30 bis 120 Minuten Einwirkzeit bei 70 bis 85°C.

Die Pasteurisierung verbessert die Haltbarkeit derart behandelter Produkte erheblich, ist jedoch technisch aufwendig und verbraucht sehr viel Energie. Die Lebensfähigkeit von Sporen wird darüber hinaus oft nicht oder nur sehr unvollständig beeinträchtigt. Eine Pasteurisierung ist außerdem für temperaturempfindliche Produkte nicht anwendbar oder führt zu einem nicht unerheblichen Qualitätsverlust, da spätestens durch das oftmals notwendige zweite Thermisieren (bis zu 85°C) der "Frischegrad" des pasteurisierten Produktes nach läßt. Außerdem sind gerade wertvolle Bestandteile von Nahrungsmitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika, z. B. Vitamine, Aminosäuren und viele pharmazeutische Wirkstoffe, thermolabil, so daß sich eine thermische Behandlung unter den üblichen Pasteurisierungsbedingungen verbietet.

45 Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Haltbarkeit ist es, das von Verderbnis bedrohte Produkt unter Stickstoff oder CO<sub>2</sub> luftdicht zu verpacken oder in Vakuumverpackungen bereitzustellen, wie es z. B. bei gemahlenem Kaffee gehandhabt wird. Diese Verfahren sind jedoch teuer und aufwendig und daher für viele Nahrungsmittel nicht anwendbar.

50 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten durch Zusatz von Additiven zur Verfügung zu stellen, das die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Additiv ein Gemisch ist, das

55 a) mindestens 2 GRAS-Aroma-Alkohole, ausgenommen Benzylalkohol  
b) und wenigstens einen nicht-alkoholischen, vorzugsweise hydrophilen GRAS-Aroma-Stoff, ausgenommen Polyphenol

enthält, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten a) zu b) zwischen 1 : 1 bis 1 : 10.000 und 10.000:1 bis 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 : 1000 und 1000:1 bis 1 : 1 liegt. Besonders bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis zwischen 1 : 1 bis 1 : 100 und 100 : 1 bis 1 : 1.

60 Im folgenden werden die erfundungsgemäß vorzugsweise einsetzbaren Stoffe im einzelnen näher beschrieben:

Die genannten GRAS-Aroma-Alkohole sind von der FDA Behörde zur Verwendung in Nahrungsmitteln als gewerbe-sicherer anerkannt (G.R.A.S= Generaly Recognized As Safe In Food). Hierdurch unterscheiden sich die erfundungsgemäß Ben Alkohole insbesondere von denjenigen, die in der US-4.446.161 eingesetzt werden.

65 Bei den erwähnten GRAS-Aroma-Alkoholen handelt es sich um solche Alkohole, die in FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) genannt sind. In dieser Liste sind natürliche und naturidentische Aromastoffe aufgeführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zuglassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances

# DE 198 31 288 A 1

und Adjuvants, und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring Substances und Adjuvants).

Erfindungsgemäß kann die Komponente a) mit zwei oder mehr GRAS-Aroma-Alkoholen verwendet werden. Bevorzugt wird erfindungsgemäß der Einsatz von zwei GRAS-Aroma-Alkoholen. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von drei und mehr GRAS-Aroma-Alkoholen.

Im einzelnen können beispielsweise folgende GRAS-Aroma-Alkohole zum Einsatz kommen:  
5  
Acetoin (Acetyl methylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol, Isopropanol), Propylenglykol, Glycerin, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-01),  $\alpha$ -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexenol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpineol, Borneol, Cineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminalkohol (Cuminol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

Ausgenommen ist erfindungsgemäß Benzylalkohol.  
10  
Das Mischungsverhältnis der Komponente a) zu Komponente b) liegt vorzugsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 10.000 oder 10.000:1 und 1 : 1, besonders bevorzugt zwischen 1 : 1.000 und 1 : 1 oder 1 : 1 und 1 : 1.000, ganz besonders bevorzugt zwischen 1 : 1 bis 1 : 100 und 100 : 1 bis 1 : 1.

In den Komponenten a) und b) können jedoch zusätzlich verschiedene Alkohole eingesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um einwertige oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen.

Vorzugsweise werden solche Mengen an GRAS-Aroma-Alkoholen und weiteren Alkoholen eingesetzt, daß deren Mischungsverhältnis zwischen 1 : 1 und 1 : 1.000, insbesondere 1 : 1 bis 1 : 100 und 100 : 1 bis 1 : 1 beträgt.

Die wie folgt beschriebenen erfindungsgemäß einsetzbaren Bestandteile der Komponente b) sind Aromastoffe, die in der FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Liste als G.R.A.S (Generally Recognized As Safe in Food) 3-15 Nr. 2001-3815 (Stand 1997) anerkannt sind.

20  
So sind z. B. in dem erfindungsgemäßen Additiv Säuren und/oder deren physiologisch verträgliche Salze einsetzbar. Vorzugsweise kommen organische Säure und/oder deren Salze zum Einsatz. Hierbei handelt es sich bevorzugt um solche Verbindungen, die 1 bis 15 C-Atome, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atome enthalten.

25  
Im einzelnen können beispielsweise folgende Säuren zum Einsatz kommen:  
30  
Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybernsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure ( $\alpha$ -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropensäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybernsteinsäure), Fumarsäure, z. B. Milchsäure, bevorzugt.

35  
Ferner können in Komponente b) folgende Verbindungen zum Einsatz kommen:  
Als Phenole sind z. B. Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol, cc-Bisabolol, Fornesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguathol (5-Propenyl-2-ethoxyphenol) verwendbar.

40  
Als Acetate kommen z. B. Iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellyacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyleugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Natriumdiacetat, Calciumacetat zum Einsatz.

45  
Als Ester ist z. B. Allicin verwendbar.  
Als Terpene kommen z. B. Campher, Limonen,  $\beta$ -Caryophyllen in Betracht.

Zu den einsetzbaren Acetaten zählen z. B. Acetal, Acetaldehydibutylacetat, Acetaldehyddipropylacetat, Acetaldehydphenylpropylacetat, Zimtaldehydethylenglycolacetal, Decanaldimethylacetat, Heptanaldimethylacetat, Heptanal-glycerylacetat, Benzaldehydpropylenglykolacetal.

50  
Einsetzbar sind auch Aldehyde, z. B. Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propenal), Citral, Citronellal, n-Capraldehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal ( $\beta$ -Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd, Cumarinaldehyd.

55  
Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d. h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel verwendbar. Der Anteil lipophiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Erfindungsgemäß werden bevorzugt dann hydrophile GRAS-Aroma-Stoffe eingesetzt oder es werden durch Kombination mit hydrophilen GRAS-Aroma-Stoffen (z. B. Lösungsmittel) hydrophobe Eigenschaften erzielt.

60  
Damit die erfindungsgemäß Additive in den meisten hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazie ihre Wirkung entfalten können, kann auch in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Glycerin, Propylenglycol, Wasser Speiseöle oder Fette. In diesem Fall können hydrophile Aromastoffe in Nahrungsmitteln mit geringen oder keinem Gehalt an hydrophilen Stoffen eingesetzt werden.

65  
Erfindungsgemäß einsetzbar sind beispielsweise auch die im folgenden aufgeführten ätherischen Öle und/oder alkoholischen, glycolischen oder durch  $\text{CO}_2$ -Hochdruckverfahren erhaltenen Extrakte aus den Pflanzen:

- Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen:  
Melisse, Koriander, Kardamom, Eukalyptus;

- b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden:  
Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;
- c) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen:  
Oregonum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher, Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Pi-  
ment;
- 5 d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten:  
Lavendel;
- e) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern:  
Senf, Zwiebel, Knoblauch;
- 10 f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen:  
Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

Das Mischungsverhältnis der Komponenten a) bzw. b), der beschriebenen Säuren, Phenole, Acetale, Aldehyde, Ester, Terpene, Acetate, ätherischen Öle und/oder Lösungsvermittler kann jeweils zwischen 1 : 1 bis 1 : 10.000 und 10.000 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 : 1000 und 1000 : 1 bis 1 : 1 liegen.

Die beschriebenen Additive werden vorzugsweise zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von folgenden Gruppen von Nahrungsmitteln verwendet:  
Brot, Backwaren, Backmittel, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essensen, Feinkost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten, Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten, Ölen, Fetten und öl- oder fetthaltigen Produkten.

Die erfindungsgemäßen Additive sind insbesondere gegen Schimmelpilze, Hefen und Bakterien (Grampositive und Gramnegative) wirksam. Vor allem gegen pathogene Erreger (Enterobacteriaceen, z. B. E. Coli, Salmonellen, Enterokokken, Listerien, z. B. Staphylokokken, Streptokokken, wie auch gegen Verderbnisreger wie z. B. Milchsäurebakterien z. B. Lactobacillus vulgaris, Schimmelpilze, z. B. Aspergillus niger, Hefen, z. B. Endomyces tibuliger, wirken sie hervorragend. Ebenso wirken die erfindungsgemäßen Additive auf Viren und reduzierend gegen mikrobielle Toxine, z. B. Aflatoxine, Enterotoxine.

Die Additive werden vorzugsweise in Mengen von 1 ppm bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 ppm bis 1,0 Gew.-% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt. Besonders bevorzugte Mengen sind 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-%. Ganz besonders sind bevorzugt 0,002 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%.

Es ist erfindungsgemäß überraschend, daß die Wirkung der erfindungsgemäßen Additive bereits bei Anwendung der genannten geringen Konzentrationen auftritt. Dies ist um so überraschender, als die mit den erfindungsgemäßen Additiven behandelten Nahrungsmittel eine erheblich längere Haltbarkeit aufweisen als die mit herkömmlichen Konservierungsstoffen behandelten verderblichen Produkte.

Überraschend ist auch, daß die beschriebenen Vorteile schon bei mikrobiischen Einwirkzeiten von weniger als 24 h, insbesondere als 60 Minuten, vorzugsweise 1–60 Minuten, höchst bevorzugt 5–15 Minuten auftreten.

Die erfindungsgemäßen Additive führen überraschenderweise zu keinen Nachteilen im Geschmack, Geruch oder Farbe bei dem behandelten Nahrungsmittel. Ein besonderer Vorteil gegenüber dem bisherigen Stand der Technik ist, daß keinerlei Verschiebungen des pH-Werts oder  $a_w$ -Werts zu verzeichnen sind. D.h., die Wirkung der eingesetzten Additive ist überraschenderweise unabhängig vom pH-Wert und  $a_w$ -Wert. Ebenso überraschend ist es, daß die Additive unabhängig von der Feuchtigkeit, dem Fett-, Eiweiß- und Kohlenhydratgehalt verwendbar sind. Schließlich sind die erfindungsgemäßen Kombinationen unempfindlich gegen Temperaturschwankungen im Bereich zwischen –30°C und 200°C, d. h. sowohl kälte- als auch hitzeunempfindlich.

45 Zusätzlich zu den beschriebenen Additiven können vor, während oder nach Abschluß des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkte deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstige Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden, die mindestens zwei Aromastoffe enthalten. D.h., neben der Verwendung der Additive kann erfindungsgemäß auch eine äußerliche Behandlung mit Prozeßhilfsmitteln erfolgen.

50 Die in den Prozeßhilfsmitteln enthaltenen Aromastoffe sind ausschließlich Naturstoffe natürliche oder naturidentische Aromastoffe, die gemäß FEMA als sicher (GRAS – Generally Recognized As Safe) anerkannt sind. Bei der erwähnten Liste handelt es sich um FEMA/FDA GRAS Flavour Substances Lists GRAS 3–15 Nr. 2001–3815 (Stand 1997), die natürliche und naturidentische Aromastoffe aufführt, die von der amerikanischen Gesundheitsbehörde FDA zur Verwendung in Nahrungsmitteln zugelassen sind (FDA Regulation 21 CFR 172.515 für naturidentische Aromastoffe (Synthetic Flavoring Substances and Adjuvants) und FDA Regulation 21 CFR 182.20 für natürliche Aromastoffe (Natural Flavoring Substances and Adjuvants)). Die diese FDA-Normen erfüllenden Aromastoffe dürfen "quantum satis" eingesetzt werden, d. h. sie dürfen bis zu der Höchstkonzentration im Nahrungsmittel enthalten sein, in der sie noch keine geruchliche oder geschmackliche Beeinträchtigung des Nahrungsmittels, dem sie zugesetzt werden, bewirken. Die gemäß FEMA aufgeführten Aromastoffe decken sich weitgehend mit den in der entsprechenden europäischen Norm COE enthaltenen Stoffen.

55 Erfindungsgemäß dürfen außerdem die gemäß Artikel V European Community Directive Flavourings (22.06.88) als "NAT4" klassifizierten Aromastoffe verwendet werden, vorausgesetzt, sie gelten gemäß der zuvor erwähnten FEMA GRAS-Liste als sicher. NAT4-Substanzen sind Substanzen, die unter bestimmten Voraussetzungen als naturidentisch zu deklariert sind, z. B., wenn diese Substanzen in Verbindung und als Bestandteil mit einem natürlichen oder naturidentischen Aromastoff eingesetzt werden.

60 Der besondere Vorteil der Prozeßhilfsmittel ist, daß es aufgrund seiner in der FEMA GRAS-Liste aufgeführten und von der US-Gesundheitsbehörde FDA, der wohl kritischsten Gesundheitsbehörde überhaupt, als unbedenklich anerkannt

ten Bestandteile im "quantum satis"-Konzentrationsbereich ohne weiteres Nahrungsmitteln zugesetzt werden kann.

Ein weiterer besonderer Vorteil liegt darin, daß die Prozeßhilfsmittel den Geschmack und Geruch der behandelten Produkte nicht beeinflussen.

Die erfundungsgemäßen Prozeßhilfsmittel werden beispielsweise in Form von Schmiermitteln, Emulgier- und Reinigungsmitteln, Sprühmitteln, Vernebelungsmitteln, gasphasenaktiven Mitteln, Wärmeübertragungsmitteln sowie Schneid- oder Trennmitteln eingesetzt. Ebenso können die Prozeßhilfsmittel als Zusätze zu den genannten Mitteln eingesetzt werden.

Es ist wesentlich, daß die Prozeßhilfsmittel nicht den Nahrungsmitteln beigegeben werden bzw. mit diesen vermischt werden. Vielmehr werden nur die Oberflächen bzw. Schnittflächen der Nahrungsmittel mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt. Dies kann dadurch geschehen, daß die Nahrungsmitteloberflächen bzw. Schnittflächen direkt mit den Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden. Ebenso ist es aber auch möglich, die Oberflächen von Geräten, Produktionsmaschinen, Verpackungseinrichtungen, Transporteinrichtungen, Verpackungsmaterialien sowie die Umgebungsluft mit dem Prozeßhilfsmittel zu versetzen.

Es ist überraschend, daß die mikrobizide Wirkung der Prozeßhilfsmittel bereits bei Anwendung geringer Konzentrationen auftritt. Nur 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2 g/kg, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 g/kg Nahrungsmittel werden bei deren Beaufschlagung verwendet. Bei dem Einsatz für die Umgebungsluft werden nur 0,001 bis 10 g/m<sup>3</sup> Luft beispielsweise eingesetzt. Für die Oberflächen von Geräten werden sogar nur 0,000001 g bis 0,1 g/cm<sup>2</sup> Oberfläche verwendet.

Bei Einhaltung dieser Konzentrationen liegen die in den Nahrungsmitteln nachweisbaren Mengen nur bei 0,001 Gew.-%. Hingegen werden nach dem Stand der Technik regelmäßig 0,1 bis 3 Gew.-% Konservierungsstoff in den Nahrungsmitteln vorhanden sein. Trotz dieser äußerst geringen Konzentrationen ist es erfundungsgemäß überraschend, daß gegenüber herkömmlich konservierten Nahrungsmitteln eine Haltbarkeitsverlängerung von bis zu 50% erzielt werden kann.

Es ist besonders hervorzuheben und erstaunlich, daß bereits durch Prozeßhilfsmittel die indirekt auf Nahrungsmittel aufgebracht werden, bereits 0,001 Gew.-% ausreichen, um eine Haltbarkeitsstabilisierung bzw. -verbesserung bei erhöhter Produktqualität zu erreichen.

Diese Wirkung ist um so überraschender, als die mikrobizide Wirkungszeit der erfundungsgemäß eingesetzten Aromastoffe unter 24 Stunden, vorzugsweise unter 12 Stunden liegt. Ganz besonders bevorzugt ist es, Prozeßhilfsmittel und Konzentrationen so auszuwählen, daß die mikrobizide Wirkungszeit unter 1 Stunde, vorzugsweise unter 15 Minuten liegt.

Im Gegensatz dazu ist es das Ziel der herkömmlichen Konservierungsstoffe, möglichst lange, d. h. über Wochen und Monate, in dem Lebensmittel wirksam zu sein. Trotz der sehr kurzen Wirkungszeiten der erfundungsgemäß eingesetzten Prozeßhilfsmittel ist die Haltbarkeit gegenüber den nach dem Stand der Technik mit herkömmlichen Konservierungsstoffen bzw. Konservierungsverfahren behandelten Lebensmitteln signifikant erhöht. Erfundungsgemäß ist demgemäß bei Kombination der oben beschriebenen Additive und des Prozeßhilfsmittels es überraschend möglich, mit erheblich geringeren Mengen zu arbeiten, als dies beim Einsatz der bisher nach dem Stand der Technik üblichen Konservierungsstoffe erforderlich war.

Das erfundungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel umfaßt Aromastoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkohole, Aldehyde, Phenole, Acetate, Säuren, Ester, Terpene, Acetale und deren physiologisch verträglichen Salze, etherschen Ölen und Pflanzenextrakten.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfundungsgemäßen Prozeßhilfsmittel umfassen ein oder mehrere Aromastoffe, die aus einer oder mehreren der folgenden Gruppen ausgewählt sind:

### I. Alkohole

Acetoin (Acetyl methylcarbinol), Ethylalkohol (Ethanol), Propylalkohol (1-Propanol), iso-Propylalkohol (2-Propanol), Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Benzylalkohol, n-Butylalkohol (n-Propylcarbinol), iso-Butylalkohol (2-Methyl-1-propanol), Hexylalkohol (Hexanol), L-Menthol, Octylalkohol (n-Octanol), Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-01),  $\alpha$ -Methylbenzylalkohol (1-Phenylethanol), Heptylalkohol (Heptanol), n-Amylalkohol (1-Pentanol), iso-Amylalkohol (3-Methyl-1-butanol), Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, p-Anisalkohol), Citronellol, n-Decylalkohol (n-Decanol), Geraniol,  $\beta$ - $\gamma$ -Hexenol (3-Hexenol), Laurylalkohol (Dodecanol), Linalool, Nerolidol, Nonadienol (2,6-Nonadien-1-ol), Nonylalkohol (Nonanol-1), Rhodinol, Terpineol, Borneol, Clineol (Eucalyptol), Anisol, Cuminalkohol (Cuminol), 10-Undecen-1-ol, 1-Hexadecanol.

### II. Aldehyde

Acetaldehyd, Anisaldehyd, Benzaldehyd, iso-Butylaldehyd (Methyl-1-propanal), Citral, Citronellal, n-Caprialdehyd (n-Decanal), Ethylvanillin, Fufurol, Heliotropin (Piperonal), Heptylaldehyd (Heptanal), Hexylaldehyd (Hexanal), 2-Hexenal ( $\beta$ -Propylacrolein), Hydrozimtaldehyd (3-Phenyl-1-propanal), Laurylaldehyd (Dodecanal), Nonylaldehyd (n-Nonanal), Octylaldehyd (n-Octanal), Phenylacetaldehyd (1-Oxo-2-phenylethan), Propionaldehyd (Propanal), Vanillin, Zimtaldehyd (3-Phenylpropenal), Perillaaldehyd, Cuminaldehyd.

### III. Phenole

Thymol, Methyleugenol, Acetyleugenol, Safrol, Eugenol, Isoeugenol, Anethol, Phenol, Methylchavicol (Estragol; 3-4-Methoxyphenyl-1-propen), Carvacrol, oc-Bisabolol, Fornesol, Anisol (Methoxybenzol), Propenylguaiacol (5-Propenyl-2-ethoxyphenol).

# DE 198 31 288 A 1

## IV. Acetate

5 iso-Amylacetat (3-Methyl-1-butylacetat), Benzylacetat, Benzylphenylacetat, n-Butylacetat, Cinnamylacetat (3-Phenylpropenylacetat), Citronellylacetat, Ethylacetat (Essigester), Eugenolacetat (Acetyl-eugenol), Geranylacetat, Hexylacetat (Hexanylethanoat), Hydrocinnamylacetat (3-Phenyl-propylacetat), Linalylacetat, Octylacetat, Phenylethylacetat, Terpinylacetat, Triacetin (Glyceryltriacetat), Kaliumacetat, Natriumacetat, Calciumacetat.

## V. Säuren und/oder deren physiologisch verträgliche Salze

10 10 Essigsäure, Aconitsäure, Adipinsäure, Ameisensäure, Apfelsäure (1-Hydroxybermsteinsäure), Capronsäure, Hydrozimtsäure (3-Phenyl-1-propionsäure), Pelagonsäure (Nonansäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Phenoxyessigsäure (Glykolsäurephenylether), Phenylessigsäure ( $\alpha$ -Toluolsäure), Valeriansäure (Pentansäure), iso-Valeriansäure (3-Methylbutansäure), Zimtsäure (3-Phenylpropensäure), Citronensäure, Mandelsäure (Hydroxyphenylessigsäure) Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure; 2,3-Dihydroxybermsteinsäure), Fumarsäure, Tanninsäure.

15

## VI. Ester

Allicin.

20

## VII. Terpene

Campher, Limonen,  $\beta$ -Caryophyllen.

25

## VIII. Acetale

Acetal, Acetaldehydibutylacetal, Acetaldehyddipropylacetal, Acetaldehydphenethylpropylacetal, Zimtaldehydethylenlycolacetal, Decanaldimethylacetal, Heptanaldimethylacetal, Heptanalglycerylacetal, Benzaldehydpropylenglykacetal.

30

## IX. Polyphenol

### X. Ätherische Öle und/oder alkoholische glykolische oder durch $\text{CO}_2$ -Hochdruckverfahren erhaltene Extrakte aus den im folgenden aufgeführten Pflanzen

35

a) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Alkoholen: Melisse, Koriander, Kardamon, Eukalyptus;  
b) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Aldehyden: Eukalyptus citriodora, Zimt, Zitrone, Lemongras, Melisse, Citronella, Limette, Orange;  
c) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Phenolen: Oreganum, Thymian, Rosmarin, Orange, Nelke, Fenchel, Campher, Mandarine, Anis, Cascarille, Estragon und Piment;  
d) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Acetaten: Lavendel;  
e) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Estern: Senf, Zwiebel, Knoblauch;  
f) Öle bzw. Extrakte mit hohem Anteil an Terpenen: Pfeffer, Pomeranze, Kümmel, Dill, Zitrone, Pfefferminz, Muskatnuß.

50 Sofern das Prozeßhilfsmittel nur einen der genannten Aromastoffe enthält, kommen Isopropanol und Ethanol nicht zum Einsatz. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß eine Kombination von mindestens zwei der angegebenen Aromastoffe eine weitaus größere Wirkung aufweist, als bei einer Einzelsubstanz.

Die meisten der in der GRAS FEMA-Liste aufgeführten Aromastoffe sind nicht wasserlöslich, d. h. hydrophob. Werden sie in hauptsächlich fetthaltigen Nahrungsmitteln eingesetzt, so sind sie aufgrund ihres lipophilen Charakters direkt ohne Lösungsmittel verwendbar. Der Anteil lipphiler Nahrungsmittel ist jedoch relativ gering. Um in den meistens hydrophilen Nahrungs- oder Futtermitteln, Kosmetika oder Pharmazeutika ihre Wirkung entfalten zu können, werden sie bevorzugt in Verbindung mit einem wasserlöslichen Lösungsmittel eingesetzt. Um dem Anspruch dieser Erfindung, gesundheitlich unbedenkliche Prozeßhilfsmittel zur Verfügung zu stellen, gerecht zu werden, werden ausschließlich für Nahrungsmittel zugelassene Lösungsmittel-Aromastoffe, z. B. Alkohole verwendet.

60 Die Anwendung der Prozeßhilfsmittel erfolgt unverdünnt und/oder in wasserlöslichen Verdünnungen mit Wasser und/oder lebensmittelzulässigen Lösemitteln (z. B. Alkohole) und/oder in fettlöslichen Verdünnungen mit Pflanzen-Fett(Ölen).

65 In den Prozeßhilfsmitteln können z. B. gut wasserlösliche Alkohole, bevorzugt in Konzentrationen von 0,1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Prozeßhilfsmittel, in Verbindung mit anderen Aromastoffen eingesetzt werden. Die Prozeßhilfsmittel können mehr als 50% Bezyalkohol enthalten. Sie enthalten vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% Ethanol, Isopropanol oder Benzylalkohol oder eines Gemisches dieser Stoffe. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Anteil der genannten Alkohole bei weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% liegt. Sofern Prozeßhilfsmittel eingesetzt werden die Bezyalkohol und wenigstens einen weiteren Aromastoff enthalten, kann der Anteil an Benzylalkohol auch bei mehr als 50 Gew.-% liegen.

Überraschenderweise haben die Prozeßhilfsmittel, die beispielsweise nur 20 Gew.-% Ethanol oder Isopropanol in Verbindung mit Aromaaldehyden und -phenolen in Konzentrationen im Promillbereich enthalten, eine sehr stark fungizide und bakterizide Wirkung; sogar Prozeßhilfsmittel, die 1 Gew.-% der genannten wasserlöslichen Alkohole in Verbindung mit weniger als 3% Aromaaldehyd und -phenol enthalten, weisen eine 70 bis 100%-ige mikrobizide Wirkung auf.

Aus dem Voranstehenden ergibt sich, daß die erfundungsgemäßen Prozeßhilfsmittel überraschende mikrobizide Wirkungen auf das Umfeld der Produktion bzw. des Produktionsprozesses haben.

Bevorzugt ist dabei eine Verwendung der Prozeßhilfsmittel für die Produktion in Nahrungs- und Futtermitteln, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier und/oder Zellstoffen.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen werden die Prozeßhilfsmittel zur Haltbarkeitsverbesserung und Stabilisierung von aus der folgenden Gruppe ausgewählten Nahrungsmitteln verwendet:

Brot, Backwaren, Backmitteln, Backpulver, Puddingpulver, Getränken, diätetischen Lebensmitteln, Essenzen, Feinkost, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Gewürzen, Mehl, Margarine, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Sauerkonserven, Stärkeprodukten, Süßwaren, Suppen, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Milch-, Molkerei- und Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten, Ölen, Fetten und ölf- oder fetthaltigen Produkten.

Das Prozeßhilfsmittel wirkt im Umfeld des für Verderbnis anfälligen Produktes, beispielsweise eines Nahrungs- oder Futtermittels, z. B. auf Maschinenteilen, die in Kontakt mit dem zu be- oder verarbeitenden Produkt stehen, oder in der Luft. Durch den direkten Kontakt mit der Oberfläche des für Verderbnis anfälligen Produktes wirken sie auch dort, d. h. sie entfalten ihre Wirkung auf der Oberfläche oder bei Eindringen in das Produkt in diesem selbst.

Der besondere Vorteil des beschriebenen Prozeßhilfsmittels ist daher, daß es einerseits zuverlässig dekontaminiert, wobei sich seine Wirksamkeit gegen Gram-positive und Gram-negative Bakterien, Pilze einschließlich Hefen und auch Viren erwiesen hat, während es andererseits für den Konsumenten des Nahrungsmittels keine Gefahr darstellt, da es für diesen vollkommen unschädlich ist und keinerlei mikrobizide, technologische Nachwirkung im Nahrungsmittel besitzt, denn die mikrobizide Wirksamkeit bezieht sich auf das Produktionsumfeld, das durch die erfundungsgemäßen Maßnahmen von kontaminierenden Mikroorganismen befreit.

Das erfundungsgemäß einsetzbare Prozeßhilfsmittel kann ein Schmiermittel sein, das gleichzeitig der Schmierung, der Dekontamination der geschmierten Teile und damit indirekt der Haltbarkeitsstabilisierung der Produkte, die mit diesen Teilen in Kontakt stehen, dient.

Erfundungsgemäß kann das Prozeßhilfsmittel weiterhin ein Emulgier-, Trenn- oder Reinigungsmittel sein. Solche Mittel dienen der Emulgierung und/oder Reinigung und damit auch der Dekontamination von Flächen, Gegenständen, Maschinen, Einrichtungen, Geräten, Schneidflächen oder -vorrichtungen, Transportvorrichtungen und ähnlichem. Es kann außerdem zum Dekontaminiieren und Reinigen von Nahrungsmitteln, Rohstoffen, Kosmetika, Pharmazeutika, Farben, Papier, Zellstoff, Vieh, Geflügel, Fisch und Abfällen verwendet werden.

Das erfundungsgemäß verwendbare Prozeßhilfsmittel kann darüber hinaus ein Sprühmittel sein. Ein solches Sprühmittel ermöglicht eine Feinverteilung der dekontaminierenden Wirkstoffe auf allen Maschinenteilen, Transportvorrichtungen, Schneidvorrichtungen, Arbeitsflächen usw. und kann gleichzeitig dazu führen, daß unmittelbar nach dem Schneid- bzw. Trennvorgang und/oder Verpackungs-Portionierungsvorgang verpackte Lebensmittel durch eingeschlossenes Sprühmittel in einem Klima mit dekontaminierten und/oder haltbarkeitsstabilisierenden Eigenschaften aufbewahrt werden. Vernebel- bzw. versprühbare Ausführungsformen sind darüber hinaus wegen des vergleichsweise geringeren Bedarfs sehr kostengünstig.

Ebenso kann das Sprühmittel in und/oder auf Verpackungen, wie z. B. Tüten, Kartons oder ähnliches eingeblasen bzw. versprüh/vernebelt werden, um so das darin verpackte Produkt länger haltbar zu machen.

Die Sprühmittel dienen auch dazu, im Umfeld der Produktion (Umwelt, Kühlung, Lüftung, Frischluft) an hygienischen Schwachstellen (z. B. Kühlstrecken) vernebelt werden zu können, um somit die Keimzahl zu verringern, ohne daß das dort arbeitende Personal Schaden nimmt.

Ebenso können die Prozeßhilfsmittel zum Aufsprühen auf Nahrungsmittelflächen oder Schnittflächen eingesetzt werden, um die auf den Nahrungsmitteln befindlichen Verderbniserreger zu eliminieren oder zu reduzieren.

Ferner können diese Sprühmittel in Transporteinrichtungen, Lager und Kühlräumen und ähnlichem eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Gasphasen-aktives Mittel, das der aktiven Dekontaminierung und/oder Desodorierung in der Gasphase in mehr oder weniger geschlossenen Systemen, wie Verpackungen, Abfallsystemen, Containersystemen, Transport- oder Lagerräumen und ähnlichem dient. Von der Wirkung des Gasphasenmittels profitieren sowohl das verpackte, im Container enthaltene, transportierte bzw. gelagerte Gut als auch die Luft und das jeweilige Umfeld.

Das Prozeßhilfsmittel hat sich außerdem als ein gutes Wärmeübertragungsmittel erwiesen. Mit Wärmeübertragungsmittel sind Kühl-, Heiz- und Wärmeträger gemeint, die in umlaufenden Kreislaufsystemen von flüssigen Kühl-, Heiz- und Wärmeträger-Systemen als dekontaminierte Zusätze verwendet werden können. Sie werden dabei wäßrigen oder öligen Systemen zur Verhinderung eines Wachstums von Mikroorganismen in den Flüssigkeiten zugefügt, um z. B. bei Leckagen von Kühlungen eine Kontamination zu verhindern.

In einer anderen Ausführungsform ist das Prozeßhilfsmittel ein Schneid- oder Trennmittel für Schneidmesser und/oder Schneidvorrichtungen aller Art und für alle verderblichen zu schneidenden Produkte, um die Kontaminierung der Schnittstellen zu verhindern.

In der Nahrungsmittelindustrie treten oft an den Schnitt- bzw. Trennstellen von Nahrungsmitteln Kontaminationen durch Gram-negative oder Grampositive Erreger, Schimmelpilze, Hefen und andere mögliche Verderbniserreger auf, die die Haltbarkeit der geschnittenen bzw. getrennten Produkte z. T. erheblich beeinträchtigen können und damit sowohl gesundheitliche als auch ökonomische Schäden verursachen. Die Kontaminationen werden durch Rohstoffe, Produkt/Rohstoffreste, Personal durch Maschinenteile oder betriebsbedingte Prozesse oder durch die Luft eingetragen.

Herkömmlicherweise werden daher bis heute entweder die geschnittenen bzw. getrennten oder zu schneidenden bzw. zu trennenden Nahrungsmittel pasteurisiert bzw. technisch behandelt, um sie zu dekontaminiieren und damit haltbarer zu

machen, oder mit Konservierungsstoffen versetzt. Wie oben bereits erwähnt, ist jedoch eine thermische Behandlung nicht in jedem Fall möglich oder zulässig und führt unter Umständen zu einer Verminderung der Qualität des Produktes.

Eine flankierende Maßnahme zur Verbesserung der Haltbarkeit von Nahrungsmitteln ist die Reinigung oder gar Desinfektion des Umfeldes mit chemischen Desinfektionsmitteln, die der Biozidregelung unterliegt. Diese Stoffe sind mehr oder weniger giftig und sollen nicht in Nahrungsmittel übertragen werden. Die chemische Desinfektion ist jedoch eine diskontinuierliche Maßnahme, die pragmatisch nur zu bestimmten Produktionszeiten an Maschinenteilen und im Umfeld eingesetzt werden kann und nach deren Durchführung ein Nachspülen mit Wasser zur Entfernung der Restsubstanzen erforderlich ist. Dementsprechend ist die direkte permanente Elimination von Verderbnisregern nicht gewährleistet.

Im Stand der Technik ist daher versucht worden, die Maschinenhygiene durch bessere Reinigungsfähigkeit oder durch Installationen zur Erzeugung bzw. Erhaltung von reiner oder keimarmer bzw. keimfreier Luft zu optimieren. Erfahrungsgemäß hat dies jedoch nicht eine erhöhte Haltbarkeit von geschnittenen bzw. getrennten Nahrungsmitteln bewirkt oder ist ökonomisch nicht mehr vertretbar oder ist praktisch nicht sicher umzusetzen.

Ein Beispiel aus der Schnittbrotindustrie zeigt, daß durch das Schneiden bzw. Trennen von Brotsorten wie Ganzteig-, Vollkorn-, Weiß-, Misch- oder Toastbrot und anschließendes Verpacken die Haltbarkeit des Schnittbrotes im Gegensatz zu Ganzbrot erheblich reduziert wird. Sie liegt je nach Brotsorte zwischen 2 und 5 Tagen. Durch die heute meistens durchgeführte anschließende thermische Behandlung (Pasteurisieren in Öfen oder Mikrowellengeräten bei einer Kerntemperatur von 60 bis 90°C) verlängert sich die Haltbarkeit von Brot normalerweise auf 4 bis ca. 20 Tage bei Verwendung normaler dampfdurchlässiger Polyethylenfolienverpackungen. Andere Folien, z. B. aus Polypropylen, die jedoch wesentlich teurer sind, können wegen ihrer geringeren Dampfdurchlässigkeit eine längere Haltbarkeit erreichen. Verpackungen mit Polyesterkunststoffen und einer eingegebenen stickstoffhaltigen Atmosphäre führen zu noch längerer Haltbarkeit. All diese Maßnahmen sind jedoch entweder sehr kostspielig oder nur für teure Spezialprodukte und -märkte einsetzbar und führen z. T. zu erheblichen Qualitätsverlusten des Schnittbrotes, z. B. durch Kondensatbildung in der Brotfülle, zu weiche Brotkonsistenz oder zu frisches Austrocknen. Diese Maßnahmen lösen alle nicht die eigentlichen Ursachen der Kontamination durch den Schneid- bzw. Trennprozeß, der sowohl die im Umfeld, wie auch die in Produkt oder an der Maschine vorhandenen möglichen Verderbnisregen durch die Schneidvorrichtung, z. B. die Schneidblätter, in das Nahrungsmittel einträgt bzw. darin verteilt.

Als Schneid- bzw. Trennhilfsmittel werden üblicherweise entweder mineralische Zusammensetzungen, die in vielen Ländern nicht mehr zugelassen sind, oder pflanzliche Schneidöle eingesetzt, die oft bereits schon in sich kontaminiert, d. h. bakteriell belastet sind. Siehe z. B. G. Schuster: Investigations on mould contamination of sliced bread, Bäcker & Konditor 27 (11), S. 345-347; G. Spicher: Die Quellen der direkten Kontamination des Brotes mit Schimmelpilzen; Das Schneidöl als Faktor der Schimmelkontamination; Getreide, Mehl und Brot 32 (4), S. 91-94.

Für ein Schneid- bzw. Trennmittel, das eine Dekontamination der mit dem Nahrungsmittel in Kontakt stehenden Maschinenteile während des Schneidprozesses erlaubt und dadurch eine verbesserte Haltbarkeit des Schnittgutes bewirkt, besteht daher ein dringender Bedarf, der durch das erfahrungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel befriedigt wird.

Das Schneid- oder Trennmittel ist überall einsetzbar, wo industriell geschnitten oder getrennt wird und das Schnittgut einer Verderbnis durch Bakterien oder Pilze oder Kontamination durch Viren unterliegen kann. Dies trifft z. B. für Zellstoffe und Papier zu, besonders aber für Nahrungs- oder Futtermittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfahrungsgemäße Prozeßhilfsmittel zum Schneiden oder Trennen von Brot, Backwaren, Fisch und Fischprodukten, Kartoffeln und Produkten auf Kartoffelgrundlage, Obst und Gemüse und Produkten auf Grundlage von Obst und Gemüse, Süßwaren, Stärkeprodukten, Teigwaren, Fleisch- und Fleischwaren, Käseprodukten, Geflügel und Geflügelprodukten geeignet.

Handelt es sich bei dem Prozeßhilfsmittel um ein Schneid- bzw. Trennmittel (z. B. zum Schneiden von Brot), so kann dieses auf üblicher Pflanzenöl-Fett-Wachsbasis unter Zusatz von mikrobioiden Prozeßhilfsmitteln auf der Basis von Aromastoffen bereitgestellt werden. Das Schneid- bzw. Trennmittel (z. B. für die Anwendung in der Fleischwaren-Industrie) kann vorzugsweise erfahrungsgemäß ausschließlich aus einem oder mehreren Aromastoffen bestehen.

Den Pflanzenölen, -wachsen und -fetten können auch natürliche Emulgatoren, z. B. Lecithine in einer Konzentration von 1 bis 25 Gew.-%, beigegeben werden, wie es dem Stand der Technik entspricht. Beispielhafte Emulgatoren sind Lecithine, Zitronensäuremonoglyceride, Diacetylweinsäure, N-Acetylphosphatidylethanolamin, Phosphatidylinositol, Phosphatidylserin, Phosphatidsäuren, Phosphatidylcholin. Wird das erfahrungsgemäße Schneid- bzw. Trennmittel jedoch als Emulsion auf wässriger Basis bereitgestellt, werden Pflanzenöle, Pflanzenfette und Pflanzenwachse mit ungesättigten und gesättigten C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, die ebenfalls eine Viskosität von ca. 10 mPas (20°C) bis ca. 500 mPas (20°C) haben, verwendet.

Das beispielsweise aus den oben erwähnten Fettsäuren bzw. Ölen und Emulgatoren zusammengesetzte Schneid- und Trennmittel kann nach Mischen mit Wasser im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 40 als Schneid- oder Trennemulsion (-milch) angewendet werden.

In der Praxis wird das Schneid- oder Trennmittel auf mindestens die in Kontakt mit dem Schnittgut stehenden Maschinenteile aufgebracht, um diese zu dekontaminiieren. Die Mittel werden erfahrungsgemäß in Dosierungen von 1-20 g/kg Nahrungsmittel eingesetzt, wobei die Dosierung von der verwendeten Schneid- bzw. Trennvorrichtung und dem Schnittgut abhängig ist.

Die Schneid- und Trennmittel werden meistens auf die Schneid- bzw. Trennvorrichtungen aufgebracht, z. B. beim Brotschneiden auf Kreistellerscheibenschneidmaschinen aufgesprüht, mit denen z. B. Schnittbrot anschließend geschnitten wird. Erfahrungsgemäß werden dabei Teile der Schneidvorrichtungen, z. B. Kreistellermesser, Band-Slicer (rotierende Bandsägen), elektrische oder mechanische Messer oder Messervorrichtungen, elektrische oder mechanische Sägen oder Sägevorrichtungen, elektrische oder mechanische Kettensägen oder Vorrichtungen benetzt, so daß das Schneid- bzw. Trennmittel auf dem entsprechenden Maschinenteil sowie auch auf der durch das Schneiden oder Trennen entstandenen Oberfläche dekontaminiert bzw. mikrobioid wirken kann.

Die vorteilhafte Wirkung der erfahrungsgemäß einsetzbaren Schneid- und Trennmittel äußert sich in einer verlängerten Haltbarkeit des Schnittgutes, z. B. von Schnittbrot. Sie beruht nicht zuletzt darauf, daß das Schneid- und Trennmittel

# DE 198 31 288 A 1

die Oberfläche des Schnittgutes durchdringt und auch die tieferen Schichten des geschnittenen Nahrungsmittels dekontaminiert und zwar durch die im Schneidöl enthaltenen Aromastoffe.

Die hier beschriebenen Aromastoffe wirken darüber hinaus mikrobizid in der Dampfphase, da die meisten Aromastoffe leicht verdampfen. Sie wirken daher im sogenannten Umfeld des Nahrungsmittels, z. B. in der Verpackung des Nahrungsmittels, wenn dieses nach den Schneidprozeß z. B. in eine Folienverpackung verpackt wird.

Dieser Prozeß der Dekontamination des Schnittgutes nach dem eigentlichen Schneidvorgang kann durch eine schwache thermische Nachbehandlung des Nahrungsmittels noch wesentlich verbessert werden.

Im folgenden wird die Erfahrung anhand von Beispielen näher beschrieben:

Bakteriologische Testverfahren für Additive	10
- Quantitativer Suspensionstest I (Keimträgerversuch)	
- Quantitatives Suspensionstest II (Suspensionsversuch)	
- quantitativer Suspensionstest III (Agardiffusionstest).	
Mikroorganismen: Aerobe Mikroorganismen (Gesamtkeimzahl), Enterobacteriaceen, Enterokokken, Lactobacillen, Hefen, Schimmelpilze. Bei diesen Verfahren können mit unterschiedlichen Mikroorganismen, auf unterschiedlichen Nährböden Wirkungen der Additive in Abhängigkeit von der Dosierung und Einwirkzeit ermittelt werden.	15
Quantitativer Suspensionstest: I – Keimträger-Versuch	20
Suspension je nach Testkeim:	
Ringer Lösung	
Tryptone Soja Bouillon	
Chromocult Enterokokken Bouillon	25
Würze-Bouillon	
Keimträger: 5 x 5 cm autoklaviertes Baumwolltuch oder Filter	
Nähragar:	
Gesamt-Aerobier < Plate-Count-Agar (Caseinpepton-Glucose-Hefeextrakt Agar)	
Chromocult < Enterococcus faecalis	30
Enterococcus faecium	
Streptococcus bovis	
OGYE-Selektivnährboden (Hefeextrakt-Glucose-Oxytetracyclin) Microorganismen-Schimmelpilze	35
Aspergillus niger	
Saccharomyces	
Desoxycholat-Lactose-Agar Microorganismen	40
Lactose-positive – Escherichia coli	
Lactose schwach-positive – Enterobacter (cloacae)	
Lactose – schwach-positive – Klebsiella (pneumoniae)	
Lactose-negative – Salmonella (typhimurium u. enteritidis)	
Lactose-negative – Shigella (flexneri)	45
Lactose-negative – Proteus (mirabilis)	
Lactose-negative – Pseudomonas	
Lactose-negative – Enterococcus (faecalis)	
MRS-AGAR (Lactobacillus)	
Lactobacillus vulgaris	50
Baird-Parker-Agar (mit Eigelb-Tellurit-Emulsion) Microorganismen	
Staphylococcus aureus	
Staphylococcus epidermidis	55
Micrococcus (Enterococcus faecium)	
Bacillus subtilis	
Hefen: Endomyces tibuliger	
Cereus-Selektivagar nach Mossel (mit Eigelbemulsion)	60
Microorganismen	
Bacillus cereus	
Bacillus cereus	65
Bacillus subtilis	
Escherichia coli	
Pseudomonas aeruginosa	

Proteus mirabilis  
Staphylococcus aureus

## Desoxycholat-Lactose-Agar Microorganismen

5 Lactose-positiv-Escherichia coli  
Lactose-schwach-positiv - Enterobacter (cloacae)  
Lactose-schwach-positiv - Klebsiella (pneumoniae)  
Lactose-negativ - Salmonella (typhimurium u. enteritidis)  
10 Lactose-negativ - Shigella (flexneri)  
Lactose-negativ - Proteus (mirabilis)  
Lactose-negativ - Pseudomonas (Enterococcus faecal is)

## TGE-Agar (Caseinpepton-Glucose-Fleischextrakt-Agar) Microorganismen

15 Staphylococcus aureus  
Streptococcus agalactiae  
Enterococcus faecalis  
Escherichia coli  
20 Salmonella typhimurium  
Pseudomonas aeruginosa  
Bacillus cereus

## Suspensiontest Quantitativer Keimträgerversuch -

25 Sonstige: Spezialnährböden und Differenzierungen  
Für: Clostridien, Listerien u. a.

## Kontamination der Keimträger

30 Die Kontamination der Keimträger erfolgt nach Einlegen in eine sterile Glasschale durch Übergießen der Testkeimsuspension ( $\geq 10^6$ /pro ml). Nach 1-10 min. langer Lagerung werden die Keimträger in einer mit steriles Filterpapier ausgelegten Glasschale verteilt und im Brutschrank bei  $36^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  getrocknet.

## Prüfung

Die kontaminierten und getrockneten Keimträger werden in sterile Glasschalen gelegt und mit je (gr. %/Rezep.) getränkt; 1 h gelagert und für den jeweils vorgesehenen Agar/Testkeim gelegt und im Brutschrank unter der vorgeschriebenen Temperatur bebrütet.

40 Nach der empfohlenen (Zeit/Bebrütung) werden die Keimträger bei 9-facher Verdünnung (je nach Testkeim) von  $10^1$  bis  $10^8$  verdünnt und in den jeweils vorgesehenen Agar im Plattengußverfahren eingegeben.

## Berechnung

45 Alle die zwischen bis 200 Kolonien aufweisen. Bestimmt mittels des gewichteten arithmetischen Mittels:

$$\bar{C} = \sum c$$

$$\frac{\sum c}{\sum d} = x d$$

$$n_1 \times 1 + n_2 \times 0,1$$

$\bar{C}$  = Anzahl der kolonienbildenden Einheiten je ml/g

$\Sigma c$  = Summe der Kolonien aller Petrischalen, die zur Berechnung herangezogen werden

55  $n_1$  = Anzahl der Petrischalen der niedrigsten Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden ( $n_1 = 2$  bei 2 Petrischalen)

$n_2$  = Anzahl der Petrischalen der nächsthöheren Verdünnungsstufe, die zur Berechnung herangezogen werden  
 $d$  = Faktor der niedrigsten ausgewerteten Verdünnungsstufe, die auf  $n_1$  bezogene Verdünnungsstufe

## 60 Quantitativer Suspensiontest II - Suspensionsversuch

a) Testkeimsuspension mit gewünschtem Testkeim, z. B.  $10^6$ /ml beimpfen 1-60 min einwirken. Gewünschte zu prüfende Rezeptur in vorgesehene Keimsuspensionsröhren (unterschiedliche prozentuale Mengen) eingeben. Einwirkzeiten abwarten und in die je nach Keim entsprechenden Agarplatten eingleßen oder beimpfen.  
65 b) Testkeimsuspension vor dem Beimpfen der Testkeime (siehe a) mit der gewünschten zu prüfenden Rezeptur behandeln (siehe a). Einwirkzeiten abwarten und dann mit jeweiligen Testkeimen beimpfen und je nach Testkeim die entsprechenden Agarplatten beimpfen, oder eingleßen.

# DE 198 31 288 A 1

## Quantitativer Suspensionstest III: AGAR-DIFFUSIONSTEST

Man gieße Nähragarplatten, die z. B.  $10^4$  Microorganismen/ml enthalten.

Ein steriles Filterpapierblättchen (10 mm) wird mit der zu prüfenden Rezeptur getränkt und auf die Nähragarplatte gelegt.

Nach der Inkubation von (Zeit/Temperatur je nach Keim) wird die Bildung eines Hemmhofes als positive Reaktion abgelesen.

5

### Rezepturbeispiele

21. Rhodinol 1 T Anisol 1 T	22. Geraniol 1 T Borneol 10 T	Erfindung - Beispiele -	Rezeptur	10
$10^3$	$10^3$	5 min. E.Z.	Gesamt-keimzahl	15
$10^3$	$10^3$	15 min. E.Z.		20
$10^3$	$10^4$	60 min. E.Z.		
		$10^8$ / ml	Kontrolle	25
$10^2$	$10^3$	5 min. E.Z.	Enterobakterien	30
$10^3$	$10^3$	15 min. E.Z.		
$10^3$	$10^3$	60 min. E.Z.		
		$10^8$ / ml	Kontrolle	
$10^2$	$10^2$	5 min. E.Z.	Enterokokken	35
$10^2$	$10^2$	15 min. E.Z.		
$10^2$	$10^3$	60 min. E.Z.		
		$10^8$ / ml	Kontrolle	40
$10^3$	$10^2$	5 min. E.Z.	Lactobacille	45
$10^3$	$10^3$	15 min. E.Z.		
10	$10^4$	60 min. E.Z.		
		$10^5$ / ml	Kontrolle	
$10^2$	$10^3$	5 min. E.Z.	Hefen	50
$10^3$	$10^3$	15 min. E.Z.		
$10^3$	$10^3$	60 min. E.Z.		
		$10^5$ / ml	Kontrolle	
$10^3$	$10^3$	5 min. E.Z.	Schimmel-	55
$10^4$	$10^3$	15 min. E.Z.	pilze	
$10^4$	10	60 min. E.Z.		60
		$10^5$ / ml	Kontrolle	

65

## Patentansprüche

1. Additiv zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Gemisch ist, das

- 5 a) mindestens zwei GRAS-Aroma-Alkohole, ausgenommen Benzylalkohol und
- b) wenigstens einen nicht-alkoholischen vorzugsweise hydrophilen GRAS-Aroma-Stoff, ausgenommen Polyphenol, enthält, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten a) zu b) bzw. c) zu d) jeweils zwischen 1 : 1 bis 1 : 10.000 und 10.000 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1 bis 1 : 1000 und 1000 : 1 bis 1 : 1 liegt.

10 2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Komponenten a) und b) im Gemisch mit wenigstens einem weiteren einwertigen oder mehrwertigen Alkohol mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 7 C-Atomen vorliegen.

15 3. Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv als Komponente b) wenigstens eine organische Säure und/oder wenigstens eines von deren physiologischen Salzen mit 1 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen enthält.

4. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv als Komponente b) Phenole, Acetate, Ester, Terpene, Acetale, Aldehyde und/oder ätherische Öle enthält.

5. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv einen Lösungsvermittler, insbesondere Glycerin, Propylenglycol, Wasser, Speiseöle, Fette enthält.

20 6. Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Komponenten a) zu b) zwischen 1 : 1 bis 1 : 100 und 100 : 1 bis 1 : 1 liegt.

7. Additiv nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Komponenten a) und b) zu den weiteren Alkoholen jeweils zwischen 1 : 1 und 1 : 10.000 oder 10.000 : 1 und 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 1000 bis 1 : 1 oder 1 : 1 bis 1 : 1000 liegt.

25 8. Verfahren zur Haltbarkeitsverbesserung und/oder Stabilisierung von mikrobiell verderblichen Produkten dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 1 ppm bis 10 Gew.-% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Additiv in Mengen von 0,002 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% dem mikrobiell verderblichen Produkt zugesetzt wird.

35 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß vor, nach oder während des Prozesses zur Herstellung, Verarbeitung oder Verpackung der Produkten deren Oberflächen und/oder deren Umgebung, insbesondere die Umgebungsluft und/oder die Oberflächen der unmittelbar oder mittelbar mit den Produkten in Kontakt kommenden Geräte oder sonstige Materialien mit einem oder mehreren Prozeßhilfsmitteln beaufschlagt werden, die vorzugsweise wenigstens zwei mikrobizid wirkende Aromastoffe enthalten.

13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, daß das Prozeßhilfsmittel in Mengen von 0,01 bis 5 g/kg, vorzugsweise 0,05 bis 2 g/kg von Nahrungsmittel, bei Einsatz für die Umgebungsluft in Mengen von 0,001 bis 10 g/m<sup>3</sup> Luft, und auf den Oberflächen von Geräten in Mengen von 0,000001 g bis 0,1 g/cm<sup>2</sup> eingesetzt wird.

40 14. Verwendung des Additivs nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verbesserung der Haltbarkeit und/oder Stabilisierung mikrobiell verderblicher Produkte, insbesondere von Lebensmitteln und Kosmetika.

45

50

55

60

65